ZVO Zentralverband Oberflächentechnik e.V.

REACh und kein Ende

DGO Deutsche Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e.V.

Die Causa „Cobaltsalze“: Das Hü und Hott unter REACh

Dr. Joachim Heermann, Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG, Geislingen/Steige

Cobaltsalze stellen auf Grund ihrer intrinsischen Eigenschaften klassische besonders besorgniserregende Stoffe (SVHC[1]) dar und eignen sich daher bestens als „Opfer“ für die Reglementierung unter REACh. Ihre Eigenschaften als CMR[2]-Stoffe prädestinieren sie formal für eine Aufnahme in den Anhang XIV oder Anhang XVII. In den Jahren 2008 und 2010 wurden deshalb insgesamt fünf Cobalt(II)-salze in die Kandidatenliste aufgenommen. Die REACh-Verordnung kennt vor allem Zulassung und Beschränkung als Mittel der Wahl, um den Menschen und die Umwelt vor gefährlichen Stoffen zu schützen. Mehrere Anläufe wurden von Behördenseite unternommen, um diese Substanzen bestimmten adäquaten regulatorischen Maßnahmen zu unterwerfen. Dass Maßnahmen zu ergreifen sind, stand immer außer Frage. Welche Maßnahmen jedoch zu ergreifen sind, darüber ist man bis heute abschließend zu keinem schlüssigen Ergebnis gelangt. Quo vadis, Cobaltsalz?

Die fünf im Fokus der Behörden stehenden Cobaltsalze

Cobalt und seine Verbindungen stehen im Verdacht, fruchtschädigend zu sein (*Abb. 1*). Es gibt zusätzlich Hinweise, dass sie eine krebserzeugende und erbgutverändernde Wirksamkeit besitzen. Ein besonderes Augenmerk haben die Behörden deshalb auf die Cobalt(II)-salze Cobalt(II)-sulfat ($CoSO_4$, CAS-Nr. 10124-43-3), Cobalt(II)-chlorid ($CoCl_2$, CAS-Nr. 7646-79-9), Cobalt(II)-nitrat ($Co(NO_3)_2$, CAS-Nr. 10141-05-6), Cobalt(II)-acetat ($Co(CH_3COO)_2$, CAS-Nr. 71-48-7), Cobalt(II)-carbonat ($CoCO_3$, CAS-Nr. 513-79-1) und ihre unterschiedlichen Hydrate geworfen. Diese Cobalt(II)-salze treten sowohl wasserfrei als auch in Form von Hydraten auf. Bekannt sind Mono-, Tetra-, Hexa- und Heptahydrate einiger der genannten Cobaltsalze. In den harmonisierten Einstufungen der CLP-Verordnung[3] werden die fünf Cobalt(II)-salze als krebserzeugend (Kategorie 1B) und fortpflanzungsgefährdend (Kategorie 1B) geführt.

Dr. Joachim Heermann

Die Cobaltsalze waren unter den ersten Stoffen, denen sich die Europäische Chemikalienagentur (ECHA[4]) zwecks Regulierung zugewandt hatte. Die Cobalt(II)-salze sind nahezu seit Inkrafttreten der REACh-Verordnung im Fokus der Regulierungsbehörden und waren Gegenstand sowohl eines Zulassungs- als auch eines

[1] Substance of Very High Concern

[2] Carcinogenic, Mutagenic or toxic to Reproduction (krebserzeugend, erbgutverändernd oder fortpflanzungsgefährdend)

[3] Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006

[4] European Chemicals Agency

Abb. 1: Cobalt als metallisches Elektrolytcobalt (Reinheit 99,9 %) und in ionischer Form als Cobalt(II)-sulfat-Heptahydrat (Quelle: Wikipedia und www.sepaloquecome.blogspot.de)

Beschränkungsverfahrens. Eine abschließende, verbindliche Entscheidung, welchen Risikominderungsmaßnahmen sie zu unterziehen sind, ist bisher nicht erfolgt.

Zur Zeit befinden sich 181 Stoffe auf der Kandidatenliste. Es gibt seit Jahren politischen Druck, auch von Nichtregierungsorganisationen (NRO[5]), möglichst viele Stoffe auf die Kandidatenliste zu bringen. Gemäß der SVHC-Roadmap[6] vom 9.12.2013 sollen bis zum Jahr 2020 alle relevanten SVHC-Stoffe auf die Kandidatenliste kommen, wobei bisher nicht näher erklärt worden ist, was unter „alle relevanten" zu verstehen ist. Im Jahre 2013 war das politische Ziel von der EU-Kommission bzw. der ECHA ausgegeben worden, insgesamt ca. 1500 Stoffe auf die Kandidatenliste bringen zu wollen. In den folgenden Jahren ist diese riesige Anzahl auf 440 bis 640 Stoffe reduziert worden. Da kamen u. a. auch die Cobaltsalze gerade recht, um solche Quoten zu erfüllen.

Die Dosis macht bekanntlich das Gift

Als Bestandteil des Vitamins B12 (*Abb. 2*), dem sogenannten Cobalamin, ist Cobalt als Spurenelement lebensnotwendig für den Menschen (empfohlene Tagesdosis von ca. 0,1 µg Cobalt). Ein Mangel an Vitamin B12 kann u.a. zu einer gestörten Erythropoese (Bildung und Entwicklung roter Blutkörperchen) und damit zu Blutarmut führen. Im Gegensatz zu kleinen Mengen an Cobaltverbindungen, die für den Menschen nur geringfügig giftig sind, sind größere Mengen ab 25 bis 30 mg pro Tag mit Schäden an Haut, Lunge, Magen, Leber, Herz und Nieren bis hin zur Bildung von Krebsgeschwüren verbunden. Hier zeigt sich wieder einmal beeindruckend die Gültigkeit des toxikologischen Leitgedankens des Arztes, Alchemisten, Astrologen und Mystikers Paracelsus aus dem ausgehenden 13. bzw. beginnenden 14. Jhdt.: „Alle Dinge sind Gift, und nichts ist ohne Gift; allein die Dosis machts, dass ein Ding kein Gift sei.".

Auf vielfältige Weise werden Cobalt und seine Verbindungen industriell genutzt

Industriell können Cobaltsalze in den verschiedensten Verwendungen eingesetzt werden. Jedes dieser fünf weiter vorn genannten Cobaltsalze besitzt einen Verwendungszweck für die chemische Industrie.

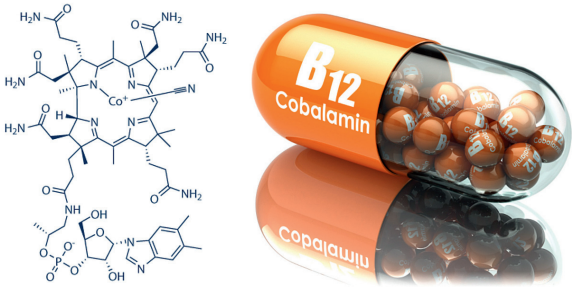

Abb. 2: Cobalt als unverzichtbares Zentralatom im Vitamin-B12-Komplex und seine Vermarktung als Nahrungsergänzungsmittel (Quelle: www.selleckchem.com und https://gesundheitstrends.netdoktor.at)

[5] Non Governmental Organisation (NGO)

[6] SVHC Roadmap to 2020 Implemantation Plan (https://echa.europa.eu/documents/10162/19126370/svhc_roadmap_implementation_plan_en.pdf)

Cobalt(II)-acetat kommt beispielsweise als Bleich- und Trockenmittel für Lacke und Firnisse, als Katalysator bei der Herstellung von Adipinsäure, einer vielfältig eingesetzten organischen Grundchemikalie, und als chemisches Reagenz zum Einsatz. Cobalt(II)-carbonat findet Anwendung in Keramiken, als Katalysator, als Pigment und zur Herstellung anderer Cobaltverbindungen. Während Cobalt(II)-sulfat in Pigmenten, in Glasuren, in der Porzellanmalerei, als Tierfutterzusatz, als Bodendüngemittel verwendet wird und früher auch in der Photographie zur Tonung von Papieren und dgl. zur Anwendung gelangte, ist Cobalt(II)-chlorid bedeutsam als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Cobaltverbindungen, in der Glas- und Porzellanmalerei, für die Herstellung von Vitamin B12, als Feuchtigkeitsindikator oder Geheimtinte, als Absorptionsmittel für Ammoniak und Kampfgase, als chemisches Reagenz sowie in der klassischen Photographie zur Brauntonung von Entwicklungspapieren und zur indirekten Grüntonung. In der Vergangenheit wurde es zudem als Schaumstabilisator in Bier in den USA und Kanada gerne benutzt, was aber bei exzessivem Bierkonsum zu Vergiftungsfällen geführt hatte. Um die Lebensdauer von Bleiakkumulatoren und deren Leistung zu erhöhen, kann es außerdem als Additiv der als Elektrolyt enthaltenen Schwefelsäure zugesetzt werden. Cobalt(II)-nitrat wiederum eignet sich als chemisches Reagenz bei der Lötrohranalyse (Nachweis von Zink als Rinmanns Grün und von Aluminium als Thenards Blau) und wird als Rohmaterial für die Darstellung von Farben, keramischen Erzeugnissen und zur Herstellung von hochreinem metallischen Cobalt genutzt. Vor allem Cobalt(II)-sulfat und -(II)-chlorid werden in der Galvano- und Oberflächentechnik u. a. in Passivierungen und Elektrolyten für die galvanische Abscheidung von Cobaltschichten verwendet. Cobalt(II)-sulfat wird z. B. in Passivierungen auf Basis dreiwertiger Chromsalze eingesetzt und führt zu einer Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit der Schichten. Cobalt(II)-sulfat wird als solches nicht in die Passivierungsschicht eingebaut, sondern bei der Konversionsreaktion in Hydroxidverbindungen umgewandelt. Eine Informationspflicht nach Artikel 33 der REACh-Verordnung besteht daher nicht. Adäquater Ersatz für die Anwendungen in galvanischen Verfahren ist bisher nicht bekannt. Auch andere Industrien versuchen zu belegen, dass sie für ihre Anwendungen auf Cobalt bisher nicht verzichten können.

Die alternativen Technologien und Verfahren in der Oberflächentechnik sind noch nicht soweit

In einem Positionspapier[7] vom 12.03.2013 hatte der ZVO auf die Bedeutsamkeit der Cobaltsalze für die Galvano- und Oberflächentechnik gerade im Bereich der Passivierungen für einen gleichbleibenden und hohen Korrosionsschutz hingewiesen. Cobalt-haltige Passivierungssysteme, die auf Chrom(III)-verbindungen basieren, waren entwickelt worden, um der gesetzlich geforderten Substitutionspflicht nachkommen und Chrom(VI)-haltige Chromatierungen in der Automobilindustrie ersetzen zu können. Erst durch den Zusatz von Cobaltverbindungen konnten diese Systeme den Anforderungen der Automobilisten genügen. Gerade passivierte Bauteile, die hohen Temperaturen oder flüssigen Hilfsmedien ausgesetzt sind, sind auf die Anwesenheit von Cobaltverbindungen angewiesen. Sämtliche bereits am Markt befindlichen Cobalt-freien Passivierungssysteme weisen Nachteile bei der Abdeckung der breit gefächerten Anwendungen, bei der Qualität der Korrosionsschutzwirkung und bei der Prozesssicherheit bzgl. Korrosionsanforderungen von wärmebelasteten Bauteilen auf. Die Langzeiterfahrungen, die den Korrosionsschutz und die Verarbeitbarkeit in der Praxis betreffen, sind unzureichend. Um die von der Automobilindustrie vorgegebenen Standards einhalten zu können, sind die Cobaltsalze bis heute unverzichtbar.

Wer kann da noch den Überblick behalten?

Rein in die Kartoffeln, raus aus den Kartoffeln. Diese Redensart umschreibt die regulatorische Situation, in der sich die fünf Cobaltsalze derzeit befinden, äußerst treffend. Wie ist es dazu gekommen?

Die fünf zu regulierenden Cobaltverbindungen waren in den Jahren 2008 und 2010 relativ zügig auf die Kandidatenliste gewandert und damit unter REACh zu besonders besorgniserregenden Stoffen aufgestiegen. Der Vorschlag der Niederlande, diese Cobaltverbindungen für eine Zulassung zu priorisieren, war dann der Stein des Anstoßes, der im Oktober 2010 den Vorgang zur Regulierung der Cobaltsalze endgültig ins Rollen brachte. Die ECHA hatte bereits 2011 ein Konsultationsverfahren initiiert, an dem sich viele Stakeholder[8], auch der ZVO, beteiligten.

[7] https://www.zvo.org/index.php?eID=tx_nawsecuredl&u=0&g=0&t=118863157&hash=8dfa4b320c56a4d204ed68a75f474c01002d7a70&file=fileadmin/zvo/Positionspapiere/PosPapier_Substitutionsfaehigkeit_Kobaltverb_Passivierung_Co_12_03_2013.pdf

[8] Mitglied einer Interessengruppe, Interessenvertreter

Das Cobalt Development Institute (CDI) in England, das REACh Consortium (CoRC), der Zentralverband Oberflächentechnik e. V. (ZVO), der Arbeitskreis Ressort Automobil des ZVO und der Verband der Automobilindustrie (VDA) haben sich seit Anbeginn des Regulierungsverfahrens eingebracht und versuchten, durch unterschiedliche Aktivitäten, wie z. B. Positionspapiere, Gespräche mit den Behörden etc., die Entscheidung zugunsten einer Nichtaufnahme in den Anhang XIV zu beeinflussen, bereiteten sich jedoch gleichzeitig auf eine mögliche Zulassungspflicht von Cobaltverbindungen vor.

Im Anschluss an dieses Verfahren empfahl die ECHA im Dezember 2011 der EU-Kommission die Aufnahme der fünf Cobaltverbindungen in den Anhang XIV. Dies wurde damals von einer Mehrheit der EU-Mitgliedstaaten auch unterstützt und gebilligt. Diesem Vorschlag folgend erteilte die EU-Kommission 2012 der ECHA den Auftrag, bis Mitte 2013 eine Voruntersuchung für ein sogenanntes Anhang-XV-Dossier vorzubereiten.

Ein Anhang-XV-Dossier dient der Bewertung von Stoffen auf besonders besorgniserregende Eigenschaften. Als Resultat einer solchen Bewertung kann es zu einer Nutzungsbeschränkung (Aufnahme in Anhang XVII) oder zu einer Zulassungspflicht (Aufnahme in Anhang XIV) des evaluierten Stoffes kommen. Der Zweck dieser Voruntersuchung sollte es sein zu ermitteln, ob und in welchen Tätigkeitsbereichen Risiken für den Menschen von Cobaltverbindungen ausgehen. Die ECHA nahm sich als verantwortliche Behörde dieser Aufgabe an und wollte die Voruntersuchung durch das Nutzen der Registrierungsdossiers, eines Konsultationsverfahrens, mehreren Fragebögen sowie dem direkten Austausch mit den verschiedenen Industrien voranbringen. Abschließend sollte die EU-Kommission dann die Entscheidung fällen, ob es zur Anfertigung eines Anhang-XV-Dossiers kommt. Durch die Ankündigung einer Voruntersuchung geriet die betroffene Industrie in großen Aufruhr. Es kam aber nicht zur Veröffentlichung der Voruntersuchung bis zur gesetzten Frist im Jahre 2013. Die EU-Kommission hatte keine Veranlassung erkannt, eine Aufnahme der Cobaltsalze auf den Anhang XIV oder XVII vorzunehmen. Die ECHA war offensichtlich zunächst nicht in der Lage, einen Nachweis für die Schädlichkeit dieser Cobaltsalze und für Risiken für die menschliche Gesundheit in (bestimmten) industriellen Anwendungen führen zu können.

Neue Maßnahmen zur Regulierung der Cobaltsalze ließen lange auf sich warten

Über die letzten Jahre hinweg war es dann um die Cobaltsalze recht still geworden. Die Regulierungsanstrengungen dümpelten einfach vor sich hin. Nun droht neues Ungemach! Denn im Mai 2017 ist die 2012 beauftragte Voruntersuchung endlich abgeschlossen worden. Daraufhin hat die EU-Kommission nun eine erste Einschätzung über die Cobaltsalze abgegeben. Das Ergebnis der Voruntersuchung lässt sich als Empfehlung zur Beschränkung der Cobalt(II)-salze zusammenfassen. Auch die Zweifel der Industrie an den schädlichen Folgen der Arbeit mit Cobaltsalzen werden hier thematisiert. Aus Sicht des Ausschusses für Risikobewertung (RAC[7]) haben sich jedoch die Bedenken bestätigt, weshalb er eine Regulierung fordert. Deshalb sah sich die EU-Kommission bemüßigt, ein entsprechendes Anhang-XV-Dossier bei der ECHA in Auftrag zu geben. Als eine erste Maßnahme wurden die Cobaltsalze jetzt in das Verzeichnis der Absichtserklärungen aufgenommen. Eine Aufnahme in den Anhang XIV und eine damit einhergehende Zulassungspflicht ist derzeit anscheinend nicht mehr vorgesehen. Um die Frage nach der Rechtfertigung der Anfertigung eines Anhang-XV-Dossiers und einer Beschränkung zu klären, veröffentlichte die ECHA im Sommer 2017 einen „Call for Evidence“[10]. Bis zum 28.09.2017 konnten alle betroffen und interessierten Kreise Kommentierungen und relevante Informationen bzw. Daten zur Bewertung einreichen. Die weitere Entwicklung in Brüssel und Helsinki wird der ZVO beobachten, aufmerksam verfolgen und mit den ihm aus dem Kreis seiner Mitglieder zur Verfügung gestellten Informationen aktiv begleiten, um bei Bedarf rechtzeitig aktiv werden zu können. Dazu wurde der ZVO auch von anderen Branchenverbänden ausdrücklich aufgefordert. Das Cobalt Development Institute, der ZVO und weitere betroffene Brachen und Industriesektoren haben sich zu einer branchenübergreifenden Zusammenarbeit zusammengefunden. Im Rahmen dieser Zusammenarbeit konnten auf einem Zusammentreffen zur weiteren Datensammlung Mitte Dezember letzten Jahres Fortschritte erzielt werden. Mitwirkende waren sowohl Hersteller von Cobaltverbindungen, Katalysatoren und Batterien sowie die Oberflächenbranche und Biotechnologievertreter unterschiedlicher Bereiche, wie z. B. Tierfutter und Pharma. Das Resümee

[9] Committee for Risk Assessment

[10] Konsultation

dieses Treffens belegt eine unzureichende Beschreibung der Prozesse der Oberflächenbranche in den Registrierungsdossiers, die zu korrigieren ist. Diese Prozessbeschreibungen bilden die realen Gegebenheiten nicht realistisch ab und führen dadurch zu einer Überschätzung des potentiellen Risikos. Das Cobalt Development Institute wird die gesammelten Daten an die ECHA weiterreichen, um eine realistischere Beurteilung zu erreichen. Bis Mitte 2018 muss der EU-Kommission der abschließende Bericht der ECHA zur Entscheidungsfindung vorliegen.

Quo vadis, Cobaltsalz?

Cobalt(II)-salze werden auch weiterhin in der Galvanotechnik auf Grund fehlender, gleichwertiger Alternativen benötigt.

Warum ausgerechnet diese fünf Cobaltsalze ausgewählt und nicht alle Cobaltsalze a priori gebrandmarkt worden sind, lässt sich nur schwer verstehen, geht doch die mögliche Gefahr bzw. das Risiko für Mensch und Umwelt nicht vom Anion, sondern vom Cobalt-Kation des Salzes aus. Liegt es vielleicht an der weit verbreiteten Verwendung gerade dieser Salze? Werden diese fünf Salze am häufigsten in der Industrie eingesetzt? Oder werden im Laufe der Zeit alle anderen giftigen Cobaltverbindungen dem Vorbild dieser fünf Salze noch folgen? Wir wissen es nicht! Lediglich in der Sache ist man sich sicher und einig, nämlich das Cobaltsalze grundsätzlich wohl nicht ganz ungefährlich sind.

Was die Anstrengungen der Behörden im Rahmen der Erarbeitung des Anhang-XV-Dossiers an Resultaten zu Tage fördern und wie sie damit die Entscheidung der EU-Kommission beeinflussen werden, wissen wir derzeit nicht. Es ist aber wahrscheinlich, dass die EU-Kommission jetzt endlich zur Tat schreiten und die Cobaltsalze einer Beschränkung unterwerfen wird. Alle erkennbaren Zeichen scheinen das zu untermauern. Aber die letzten Jahre des Hin und Her bei der Regulierung der Cobaltverbindungen lehren uns auch, dass Zeichen missdeutet werden können.

Ja, wat denn nu? Üben wir uns eben weiterhin in Geduld! Das letzte Wort hat in dieser Sache die Behörde bzw. EU-Kommission. Es bleibt weiterhin spannend.

+++ Newsticker des ZVO-Ressorts Umwelt und Chemikalienpolitik +++

Am 5. Februar 2018 haben sich nun ausgestattet mit einer Empfehlung[11] der ECHA weitere sieben Stoffe auf den Weg in Richtung Zulassung aufgemacht. In dieser 8. Empfehlung finden sich die Stoffe 5-*sec*-Butyl-2-(2,4-dimethylcyclohex-3-en-1-yl)-5-methyl-1,3-dioxan und 5-*sec*-Butyl-2-(4,6-dimethylcyclohex-3-en-1-yl)-5-methyl-1,3-dioxan (CAS-Nr. —), 2-(2*H*-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-*tert*-pentylphenol (UV-328, CAS-Nr. 25973-55-1), 2,4-Di-*tert*-butyl-6-(5-chlorbenzotriazol-2-yl)phenol (UV-327, CAS-Nr. 3864-99-1), 2-(2*H*-Benzoltriazol-2-yl)-4-(tert-butyl)-6-(*sec*-butyl)phenol (UV-350, CAS-Nr. 36437-37-3), 2-Benzoltriazol-2-yl-4,6-di-*tert*-butylphenol (UV-320, CAS-Nr. 3846-71-7), Di-C6-10-alkylester bzw. gemischte Decyl-, Hexyl- und Octyl-Diester mit ≥ 0,3 % Dihexylphthalat der 1,2-Benzoldicarbonsäure (CAS-Nr. 68515-51-5, 68648-93-1) sowie 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP, CAS-Nr. 872-50-4). Letzteres war bereits 2011 in die Kandidatenliste aufgenommen worden, alle anderen Stoffe folgten dann 2014 und 2015. Grund für die Empfehlung dieser Stoffe zur Aufnahme in den Anhang XIV der REACh-Verordnung sind die Einstufung der Stoffe als sehr persistent und sehr bioakkumulierbar (very Persistent, very Bioaccumulative, vPvB), persistent, bioakkumulierbar und toxisch (Persistent, Bioaccumulative and Toxic, PBT) bzw. reproduktionstoxisch. Die Zulassungsaktivitäten der Behörden scheinen Fahrt aufzunehmen. Die Galvanotechnik ist aber auch dieses Mal ungeschoren davon gekommen, denn keiner der aufgenommenen Stoffe sollte von Interesse oder Relevanz für die Oberflächen- und Galvanotechnik sein. Glück gehabt!

[11] https://echa.europa.eu/documents/10162/23668348/8th_axiv_recommendation_february2018_en.pdf/1ca63214-5022-01cd-8027-6d15cebc5553

Übergriffe auf Lehrer

Das Oberlandesgericht Düsseldorf hat entschieden (1 WS 63/16), dass sich ein Lehrer nicht bespucken und schlagen lassen muss. Ein Lehrer hatte sich mit einer Ohrfeige gegen solche Übergriffe von Schülern gewehrt. Er wurde darauf hin wegen Körperverletzung angeklagt. Das Gericht entschied allerdings, dass die Ohrfeige vom Gesetz, nämlich dem Notwehrrecht nach § 32 StGB, abgedeckt gewesen sei.